許庁 本 国 日

PATENT OFFICE JAPAN

10/510972

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2002年 8月 7日

REC'D 2.3 MAY 2003

出願 番 Application Number:

特願2002-229796

PCT WIPO

[ST.10/C]:

[JP2002-229796]

出 Applicant(s):

科学技術振興事業団 サントリー株式会社

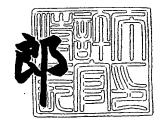
PRIORITY DOCU

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

AVAILABLE COPY

2003年 4月15日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 人和



【書類名】

特許願

【整理番号】

SN332

【あて先】

特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府豊中市千里園2-1-37

【氏名】

梶本 與亜

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町若山台1-1-1 サントリー株式

会社研究センター内

【氏名】

中原 光一

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町若山台1-1-1 サントリー株式

会社研究センター内

【氏名】

永見 憲三

【発明者】

【住所又は居所】

高知県高知市薊野1270-36

【氏名】

小廣 和哉

【特許出願人】

【識別番号】

396020800

【氏名又は名称】

科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】

000001904

【氏名又は名称】

サントリー株式会社

【代理人】

【識別番号】

100083301

【弁理士】

【氏名又は名称】

草間 攻

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2002-111176

【出願日】

平成14年 4月12日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053958

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9717858

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 水素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第2級アルコールの存在下で、水を超臨界状態に位相させ、 水分子由来の水素を発生させる方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法が、反応管内に第2級アルコールと水と を入れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび/または加圧することによ り、水を超臨界状態とすることを特徴とする水素を発生させる方法。

請求項1または2記載の水を超臨界状態に位相させる環境を 【請求項3】 、無酸素の状態とすることを特徴とする水素の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の無酸素の状態とすることを、水を反応させる 環境内の空気を脱気させることにより行うことを特徴とする水素の製造方法。

【請求項5】 請求項3記載の無酸素状態とすることを、水の中の酸素を予 め除去した水を使用することにより行うことを特徴とする水素の製造方法。

【請求項6】 請求項3記載の無酸素状態とすることを、水を反応させる環 境内の空気を脱気させ、且つ、水の中の酸素を予め除去した水を使用することに より行うことを特徴とする水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、第2級アルコールの存在下で水を超臨界状態へ位相させることによ り、水分子由来の水素を発生させる新規な方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

水素は燃焼させても、温室効果ガスである二酸化炭素の発生もなく、エネルギ ーを出した後、水に戻るため、クリーンエネルギーとして最も注目されている。 水素は従来から水を利用して製造されていたが、その方法は水の電気分解、化石 燃料の熱分解(石炭の熱分解、石炭・石油・ガス状炭化水素などによる水蒸気の 還元)、メタノールの熱分解等による方法である。

[0003]

しかしながら、原料を化石燃料(石油、石炭、LNG等)に依存する方法は、 地球資源の欠乏が懸念されている今日、将来的には限界のある方法でしかない。 また、これらの方法は水素とともに一酸化炭素や二酸化炭素が発生されるもので あり、更に化石燃料由来の不純物が多い等の問題点があった。水を原料とした水 素の製造方法は、これらの問題を包含しないことから、昨今積極的に研究が進め られているが、電気分解による方法以外では、UT-3サイクルやISプロセス と呼ばれる複数の化学反応を起こし、800℃以上の高温により水を熱分解する 熱化学分解法、光触媒や微生物を利用した太陽光利用法などしかなく、これらは 未だ基礎研究レベルのものが多く、また生成効率が非常に低いことや、装置の腐 食等に大きな課題があった。

[0004]

水は、亜臨界状態または超臨界状態とすることで、その性質が通常の状態と異なる状態となる。この状態に着目して、亜臨界状態または超臨界状態の水を利用して水素を製造する方法も開発されている。しかしながら、これらの方法は、従来の水による水素の製造方法において、常温あるいは常圧下での水を、亜臨界状態または超臨界状態の水と置き換えたものにすぎなかった。

[0005]

例えば、特開平11-279782号公報に開示される「高圧水素ガスの製造方法」では、電気分解の水を亜臨界状態または超臨界状態の水とする方法であり、特開平11-278801号公報に開示される「水素ガスの製造方法」では、亜臨界状態または超臨界状態の水に光分散性半導体粉末を分散させ、それに光を照射し光分解させて高圧水素ガスを得る方法であり、また、特許第2979149号公報では炭素を含有する物質を600℃以上の高温度の状態で超臨界水と反応させ、熱分解により水素を製造する方法などである。

[0006]

ところで、亜臨界状態または超臨界状態の水と有機化合物の反応とは、亜臨界状態または超臨界状態の水由来の水素イオンと水酸イオンによる加水分解作用とされていた。例えば、第1級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反

応させると、 カルボン酸になるとされていた。

[0007]

したがって、従来の亜臨界状態または超臨界状態の水を利用した水と有機化合物との反応は、酸化反応であるという理論の元に、その酸化反応をいかに促進させるかという点に着眼されたものであり、金属触媒の利用、酸素の供給を行うことが前提条件であり、そのために、実際にも酸化反応のみが強く進行する反応であった。

[0008]

亜臨界状態または超臨界状態の水を利用した水素の製造方法の場合においては、酸化反応であるため必ず二酸化炭素が発生し、例えば、特開2000-239672号には、炭素資源を亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させて、炭素資源の熱分解と加水分解により軽質化されたガス等を得る方法では、その副生成物である二酸化炭素ガスを回収する方法が開示されている。また、特開2000-143202号には、二酸化炭素を吸収する物質を存在させることが提案されており、元々二酸化炭素を発生させない反応により水素を製造しようという発想はなかった。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明は、副生成物である二酸化炭素を発生させることなく、超臨 界状態の水を原料とし、効率よく水分子由来の水素を発生させる方法を提供する ことを課題とする。

[0 0 1 0]

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するために、本発明者らは、水が亜臨界状態または超臨界状態となった場合の、水分子中の原子の挙動を鋭意研究した結果、水を第2級アルコールの存在下で超臨界状態に位相させた場合に、二酸化炭素を生成せずに水素を発生させ得ることを初めて見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011]

詳細には、水を第2級アルコールの存在下で、超臨界状態に位相させることに

より、従来考えられていた反応とは異なり、以下の反応式で表されるような反応が行われ、水分子の水素原子と第2級アルコールの α 位の炭素に結合する水素原子とから、水素 (H_2)が生成されることを見出したのである。またこの時、同時に水が生成され、第2級アルコールは、カルボニル化合物に変質されること確認した。

[0012]

【化1】

[0013]

(式中、R $_1$ およびR $_2$ は $_1$ が1から6の整数であるC $_n$ H $_2$ $_n$ + $_1$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を表す)

[0014]

したがって本発明は、第2級アルコールの存在下で、水を超臨界状態に位相させ、水分子由来の水素を発生させる方法である。

[0015]

また本発明は、上記の方法が、反応管内に第2級アルコールと水とを入れ、該 アルコールと水の混和液を加熱するおよび/または加圧することにより、水を超 臨界状態とすることにより行う水素を発生させる方法でもある。

[0016]

さらに本発明は、上記の水を超臨界状態に位相させる環境を、無酸素の状態とすることを特徴とする水素の製造方法であり、当該無酸素の状態とすることを、水を反応させる環境内の空気を脱気させることにより行うこと、あるいは、水の中の酸素を予め除去した水を使用することにより行うこと、さらには、水を反応させる環境内の空気を脱気し、且つ、水の中の酸素を予め除去した水を使用することにより行うことを特徴とする水素の製造方法である。

[0017]

本発明においては、位相とは、液体(液相)または気体(気相)の状態から超

臨界状態とすることを意味する。

[0018]

なお、第1級アルコールの存在下で水を超臨界状態へ位相させた場合にも同様の反応が起こり、水素を発生する。しかしながら、第1級アルコールから改質されたアルデヒドが熱分解を受ける場合があり、一酸化炭素および二酸化炭素を生成することがある。

[0019]

【発明の実施の形態】

本発明は、前記したように、基本的には、第2級アルコールの存在下で、水を 超臨界状態に位相させ、水分子由来の水素を発生させる方法である。第2級アル コールの存在下で、水を超臨界状態に位相させるには、例えば、反応管内に第2 級アルコールと水を入れ、この第2級アルコールと水の混和液を加熱するおよび /または加圧することにより行われる。

[0020]

この場合の反応管内の水を超臨界状態にするには、具体的には次のようにして 行われる。すなわち、水の臨界温度は374℃であり、臨界圧力は22.1MP aであるので、閉鎖系の反応管内に一定量の水を入れて温度を上げるか、圧力を 一定に制御した反応容器に入れて臨界温度以上に温度を上げるか、あるいは温度 を一定に制御した反応容器に入れ、臨界圧力以上に圧力をあげることによって行 うことができる。

[0021]

また、既に市販されている超臨界水製造装置、超臨界水反応装置等も使用することができる。なお、亜臨界状態においても、同様に水素は製造できるが、長時間の反応時間を要する。

[0022]

本発明が提供する方法で生成された水素の回収方法としては、反応終了後に、 常温常圧となった状態で気体となった水素を回収することにより行うことができ る。

[0023]

本発明にあっては、水を超臨界状態に位相させた環境を無酸素の状態とすることにより、水素の生成率を上げることができる。反応管内の空気中の酸素や使用する水の中の酸素は、微量であるため、水が亜臨界状態または超臨界状態となった初期段階で、一気に反応を起こし、二酸化炭素が若干発生するものの、その反応により酸素が消費されてしまうため、それ以上の二酸化炭素の発生はない。しかしながら、より水素の生成率を高めようとする場合は、反応管内の空気の脱気、使用する水の中の酸素を脱気することが好ましい。

[0024]

反応管内の脱気は、反応管内の空気を窒素等で置換する等により行うことができる。水中の酸素の除去は、窒素によるバブリングによる置換等により行うことができる。また、市販の脱気ポンプ等脱気装置の使用、真空凍結融解法による脱気等で行うことができる。

[0025]

【実施例】

以下に本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

[0026]

実施例1:1mo1/dm³ 2-プロパノールの反応

反応管として、石英製の密閉系キャピラリー(石英管の内径は1.5mm、肉厚0.6mm)を用い、キャピラリー内に1mo1/dm³の2ープロパノール水溶液を入れ、凍結融解脱気法により完全に脱気した後、封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。

容積10m1のSUS316 (ステンレス鋼) 製反応器に約4m1の水を入れ、その中に封緘した上記のキャピラリーを入れて、電気炉で加熱した。反応器には、熱電対(温度検出端)を取り付けてあり、反応器内の温度状況とキャピラリー内の温度状況は平衡状態にあるので、その熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に電気炉より取り出し、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同

定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その 結果を下記の表1に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けて いる場合の濃度として算出した。

[0027]

なお、凍結融解脱気法とは、1)キャピラリーに高真空内または常圧で試料溶液を入れ、キャピラリーを、バルブを介して拡散ポンプに接続し、2)液体窒素で、キャピラリー内の試料溶液を凍結し、3)キャピラリー内の気体を接続してある拡散ポンプで吸引し、4)バルブを閉じてキャピラリー内の試料溶液を加温して融解(常温放置)した後、5)バルブを開いて放出されてくるガスを凍結下で排気(拡散ポンプから吸引)し、試料溶液からガスが放出されなくなるまで、この2)から5)を5回から10回繰り返す方法である。これにより試料溶液からガスが放出されなくなれば、10 $^{-8}$ 気圧以下となり、試料溶液は5×10 $^{-9}$ mo1/dm 3 以下のガスしか含まない、ほぼ完全な無酸素状態となる方法である。

[0028]

【表1】

· ·	反	応 生 成	物(μ m ol/d:	m ³)
反応時間(分)	H ₂	アセトン	CO2	co
3 0	9976.4	13130.2	0.0	0.0
			反応時間(分) H₂ アセトン	反応時間(分) H₂ フセトン CO₂

[002,9]

上記に示した結果からも判明するように、1 mo 1 / d m ³ の 2 - プロパノール溶液の反応生成物として、液層からアセトンが、気層から水素(ガス)が、ほぼ1:1で得られた。このとき、その他のガス成分である一酸化炭素および二酸化炭素は生成されていなかったことを確認した。

[0030]

実施例2:1mol/dm³ 2-プロパノールの反応

反応管として、キャピラリーの代わりに容積10mloSUS316製容器を用いた。SUS316製反応管に $3.4mlo1mo1/dm^3$ 2-プロパノ

ール水溶液(0.34g/cm³)を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。SUS316製反応管には、熱電対が取り付けられており、その熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を熔融塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後SUS316製反応管を熔融塩バスより出し、即座に氷冷した。その後、SUS316製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表2に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

[0031]

【表2】

		. 反	応 生 成	物 (µmol/dn	n ³)
反応温度(℃)	反応時間(分)	H ₂	アセトン	CO ₂	СО
4 5 0	3 0	7469.3	6349.2	0.0	0.0

[0032]

1 m o 1 / d m ³ の 2 - プロパノール水溶液の反応生成物として、液層からアセトンが、気層から水素ガスが、ほぼ 1 : 1 で得られた。このとき、その他のガス成分である二酸化炭素および一酸化炭素が生成されていなかったことを確認した。

[0033]

実施例3:1mo1/dm³ シクロヘキサノールの反応

実施例1で用いた反応管(キャピラリー)と同様のキャピラリー内に1 mol / $d \text{ m}^3$ のシクロヘキサノール水溶液(0.34 g/cm^3)を入れ、実施例1 と同様に凍結溶解脱気を行い、封緘した。反応器は実施例1 と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、450 での温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を電気炉に入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経

過時間を反応時間とし、所定時間後反応器を電気炉より出し、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表3に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

[0034]

【表3】

		反	応 生 成 4	匆(μ mol/dm	3)
反応温度(℃)	反応時間(分)	H ₂	シクロヘキサノン	CO2	CO
4 5 0	3 0	7263.2	9326.4	0.0	0.0

[0035]

1 m o 1 / d m ³ のシクロヘキサノール水溶液の反応生成物として気層から水素ガスが、液層からシクロヘキサノンが得られた。なお、一酸化炭素および二酸化炭素は生成されていなかったことを確認した。

[0036]

実施例4:1mo1/dm³ シクロヘキサノールの反応

実施例2で用いたSUS316製反応管と同様の反応管内に1mo1/dm³のシクロヘキサノール水溶液(0.34g/cm³)を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。SUS316製反応管の熱電対により温度を測定し、450℃の温度に達するまで加熱した。加熱は熔融塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後熔融塩バスより出し、SUS316製反応管を即座に氷冷した。その後、SUS316製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表4に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

[0037]

【表4】

		反	応 生 成 単	η (μmol/dm	3)
反応温度(℃)	反応時間(分)	H ₂	シクロヘキサノン	CO2	co
4 5 0	3 0	9875.3	11822.4	0.0	0.0

[0038]

表中の結果からも判明するように、水素ガスの生成が見られたが、一酸化炭素 および二酸化炭素は生成されていなかったことを確認した。

[0039]

実施例5:ベンズヒドロールの反応

反応管として、石英製の密閉系キャピラリー(石英管の内径は4.2 mm、肉厚0.8 mm)を用いて反応を行った。キャピラリー内に271μmolのベンズヒドロールと0.34 mlの水を入れ、実施例1と同様に凍結融解脱気法により完全に脱気した後、熔融封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。

容積10m1のSUS316 (ステンレス鋼) 製反応器に約4m1の水を入れ、その中に封緘した上記のキャピラリーを入れて、電気炉で加熱した。反応器には、熱電対(温度検出端)を取り付けてあり、反応器内の温度状況とキャピラリー内の温度状況は平衡状態にあるので、その熱電対により温度を測定し、420℃の温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を熔融塩バスに入れることで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に熔融塩バスから引き上げ、反応管を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてGCで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、NMR測定から行った。その結果を下記の表5に示した。

[0040]

【表5】

反応	反応				t 物(µ¤	ol)	
温度 (℃)	時間 (分)	H 2	メタン・	CO ₂	co	へ*ンソ* フェ/ン	シ [*] フェニル メタン
4 2 0	6 0	2.43	0	0	0	17.6	13.0

[0041]

ベンズヒドロールー水混合物の反応生成物として気層から水素ガスが、液層からベンゾフェノンとジフェニルメタンが得られた。なお、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンは生成されていなかったことを確認した。

[0042]

参考例1:1mo1/dm³ エタノールの反応

反応管として、実施例2で用いたSUS316製容器と同様のSUS316製容器内に1mol/dm³のエタノール水溶液を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。SUS316製反応管の熱電対により温度を測定し、400℃、450℃および500℃の温度に達するまで、熔融塩バスにより加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に熔融塩バスよりSUS316製反応管を引き上げ、即座に氷冷した。その後、SUS316製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を表6に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

[0043]

【表 6】

反応	反応	反 応 生 成 物 (μ mol/dm³)						
温度(℃)	時間(分)	H ₂	メタン	 ደ ኞ ン	CH₃CH O	CO ₂	со	エチレン
400	10	2019.0	4596.3	0.0	7596.5	0.0	0.0	0.0
400	30	9866.9	4210.4	0.0	8777.4	0.0	0.0	0.0
450	10	28341.0	4970.4	0.0	22700.0	0.0	0.0	0.0
450	30	36212.0	7780.2	556.0	27705.0	0.0	0.0	0.0
500	10	116830.0	24038.0	3875.6	72100.3	890.3	135.2	886.4
500	30	199780.0	107460.0	25553.1	65917.0	12399.0	6152.7	10581.6

[0044]

表中の結果からも判明するように、いずれの温度および反応時間においても、 1 m o 1 / d m ³ のエタノール水溶液の反応生成物として、気層から水素が、液層からアセトアルデヒドが得られたが、高温で、なおかつ反応時間が長くなった場合には、生成されたアセトアルデヒドが更に熱分解を起こし、一酸化炭素と二酸化炭素を生成していた。

[0045]

【発明の効果】

以上記載のように、本発明により、水から直接水素を製造することができ、化石資源を要しない水素の製造方法が提供される。また、製造に伴って二酸化炭素や一酸化炭素の生成を伴わないため、地球温暖化の心配もない製造方法が提供される。

[0046]

さらに、本発明の製造方法においては、水は消費されているものの、また生成 もされているため、反応における水の著しい増減がないので、水を反応系に追加 する必要もなく、更に生成されたカルボニル化合物を還元してアルコールとする 機構を追加すれば、水素の製造を連続的に行うことができ、燃料電池等のエネル ギー源としての活用も見込まれる利点を有している。 【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 超臨界状態の水を利用し、副生成物である二酸化炭素を発

生させることなく、効率よく水分子由来の水素を発生させる新規な方法の提供。

【解決手段】 第2級アルコールの存在下で水を超臨界状態へ位相させることにより、水分子由来の水素を発生させる方法であり、反応管内に第2級アルコールと水とを入れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび/または加圧することにより、水を臨界状態へ位相させ、水分子由来の水素を発生させ、水素を製造する方法であり、なかでも水を臨界状態に位相させた環境を、無酸素の状態とすることを特徴とする水素の製造方法。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-229796

受付番号

50201172153

書類名

特許願

担当官

野本 治男

2427

作成日

平成14年 8月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 8月 7日

【特許出願人】

【識別番号】

396020800

【住所又は居所】

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

【氏名又は名称】

科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】

000001904

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

【氏名又は名称】

サントリー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100083301

【住所又は居所】

東京都千代田区飯田橋4丁目5番12号 岩田ビ

ル7階 草間特許事務所

【氏名又は名称】

草間 攻

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号

[000001904]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号

氏 名 サントリー株式会社